

28.11.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年11月 8日

RECEIVED 19 DEC 2003

WIPO

PCT

出 Application Number:

特願2002-326007

[ST. 10/C]:

[JP2002-326007]

出 人 願

日本ケミコン株式会社 三菱化学株式会社

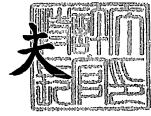
Applicant(s):

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN

COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年11月21日





【書類名】

特許願

【整理番号】

2002093001

【あて先】

特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコ

ン株式会社内

[氏名]

小澤正

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号三菱化学株式会

社内

【氏名】

武田 政幸

【発明者】

【住所又は居所】

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号三菱化学株式会

社内

【氏名】

宇恵 誠

【特許出願人】

【識別番号】

000228578

【氏名又は名称】 日本ケミコン株式会社

【代表者】

常盤 彦吉

【特許出願人】

【識別番号】

000005968

【氏名又は名称】

三菱化学株式会社

【代表者】

冨澤 龍一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

000136

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解コンデンサ

【特許請求の範囲】

【請求項1】

陽極タブ、陰極タブがそれぞれ接続された陽極電極箔と陰極電極箔とをセパレータを介して巻回して形成したコンデンサ素子に電解液を含浸し、該コンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに収納するとともに、該外装ケースの開口端部を封口体で封口してなる電解コンデンサにおいて、電解液として四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用い、陰極電極箔として少なくとも前記電解液中における電極電位が前記陰極タブよりも貴な電位を示す箔を用いたことを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項2】陰極電極箔として、アルミニウム箔の表面に、窒化チタン、窒化ジルコニウム、窒化タンタル、窒化ニオブから選ばれた金属窒化物、又は、チタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブから選ばれた金属よりなる 0.02~0.1 μmの層を設けた箔を用いたことを特徴とする請求項1記載の電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】

この発明は電解コンデンサ、特に、低インピーダンス特性、および高耐電圧特性を有する電解コンデンサに関する。

[0002]

【従来の技術】

電解コンデンサは、一般的には図1に示すような構造からなる。すなわち、帯状の高純度のアルミニウム箔に、化学的あるいは電気化学的にエッチング処理を施して、アルミニウム箔表面を拡大させるとともに、このアルミニウム箔をホウ酸アンモニウム水溶液等の化成液中にて化成処理して表面に酸化皮膜層を形成させた陽極電極箔2と、エッチング処理のみを施した高純度のアルミニウム箔からなる陰極電極箔3とを、マニラ紙等からなるセパレータ11を介して巻回してコンデンサ素子1を形成する。そして、このコンデンサ素子1は、電解コンデンサ

駆動用の電解液を含浸した後、アルミニウム等からなる有底筒状の外装ケース10に収納する。外装ケース10の開口部には弾性ゴムからなる封口体12を装着し、絞り加工により外装ケース10を密封している。

[0003]

陽極電極箔2、陰極電極箔3には、図2に示すように、それぞれ両極の電極を外部に引き出すのための電極引出し手段であるリード線4、5がステッチ、超音波溶接等の手段により接続されている。それぞれの電極引出し手段であるリード線4、5は、丸棒部6と両極電極箔2、3に当接する接続部7からなるアルミニウム製の電極タブ9と、丸棒部6の先端に固着された半田付け可能な金属からなる外部接続部8で構成される。

[0004]

ここで、コンデンサ素子に含浸される高電導率を有する電解コンデンサ駆動用の電解液として、γーブチロラクトンを主溶媒とし、溶質として環状アミジン化合物を四級化したカチオンであるイミダゾリニウムカチオンやイミダゾリウムカチオンを、カチオン成分とし、酸の共役塩基をアニオン成分とした塩を溶解させたものが用いられている。(特許文献1及び特許文献2参照)。

[0005]

【特許文献1】

特開平08-321440号公報

【特許文献2】

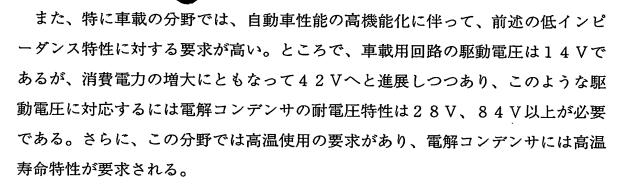
特開平08-321441号公報

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、近年、電子情報機器はデジタル化され、さらにこれらの電子情報機器の心臓部であるマイクロプロセッサの駆動周波数の高速化がすすんでいる。これに伴って、周辺回路の電子部品の消費電力の増大化が進み、それに伴うリップル電流の増大化が著しく、この回路に用いる電解コンデンサには、低インピーダンス特性が要求される。

[0007]



[0008]

ところが、前記の電解コンデンサでは、このような低インピーダンス特性に対応することができず、また、耐電圧も30Vが限界で、28Vには対応できるものも、84V以上というような高耐電圧の要求には答えることができなかった。また、封口体12の陰極引出し用のリード線5のための貫通孔から電解液が漏液しやすいという傾向があり、電解液が漏液するために電解コンデンサの静電容量の低下等の電気的特性の悪化を招き、結果として電解コンデンサとしての寿命が短いものとなってしまう欠点があった。

[0009]

そこで、本発明は、低インピーダンス特性を有し、さらに100V級の高耐電 圧特性を有し、漏液特性、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供すること を目的とする。

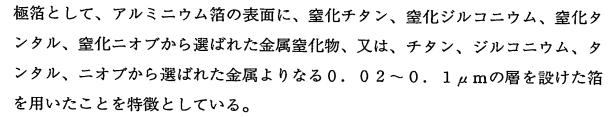
[0010]

【課題を解決しようとする手段】

この発明は、陽極タブ、陰極タブがそれぞれ接続された陽極電極箔と陰極電極 箱とをセパレータを介して巻回して形成したコンデンサ素子に電解液を含浸し、コンデンサ素子を有底筒状の外装ケースに収納するとともに、外装ケースの開口 端部を封口体で封口してなる電解コンデンサにおいて、電解液として四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用い、陰極電極箔として少なくとも前記電解液中における電極電位が前記陰極タブよりも貴な電位を示す箔を用いたことを特徴としている。

[0011]

また、電解液中における電極電位が前記陰極タブよりも貴な電位を示す陰極電



[0012]

【発明の実施の形態】

アルミニウム電解コンデンサの構造は図1、図2に示すように、従来と同じ構造をとっている。コンデンサ素子1は陽極電極箔2と、陰極電極箔3をセパレータ11を介して巻回して形成する。また図2に示すように陽極電極箔2、陰極電極箔3には陽極引出し手段及び陰極引出し手段である、リード線4、リード線5がそれぞれ接続されている。これらのリード線4、リード線5は、それぞれの箔と接続する接続部7と接続部7と連続した丸棒部6からなる電極タブ9、及び丸棒部6に溶接された外部接続部8より構成されている。なお、それぞれの箔とリード線はステッチ法や超音波溶接等により機械的に接続されている。

[0013]

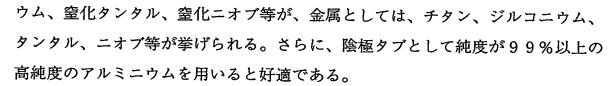
陽極電極箔 2 は、純度 9 9 %以上のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的にエッチングして拡面処理した後、ホウ酸アンモニウムあるいはアジピン酸アンモニウム等の水溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものを用いる。

[0014]

そして、電解液を含浸したコンデンサ素子1を、有底筒状のアルミニウムよりなる外装ケース10に収納し、外装ケース10の開口端部に、リード線4、5を導出する貫通孔を有する封口体12を挿入し、さらに外装ケース10の端部を加締めることにより電解コンデンサの封口を行う。

[0015]

そして、本発明においては、陰極電極箔3は、陽極電極箔2と同様に純度99%以上のアルミニウム箔をエッチングしたものを用いる。そして、この陰極電極箔3には表面の一部又は全部に金属窒化物又は金属からなる0.02~0.1 μ mの皮膜を形成している。この金属窒化物としては、窒化チタン、窒化ジルコニ



[0016]

本発明に用いる電解コンデンサ用電解液は、四弗化アルミニウム塩を含有している。

[0017]

四弗化アルミニウム塩は四弗化アルミニウムをアニオン成分とする塩であるが、この塩としてはアンモニウム塩、アミン塩、4級アンモニウム塩、または四級化環状アミジニウムイオンをカチオン成分とする塩を用いることができる。アミン塩を構成するアミンとしては、一級アミン(メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、エチレンジアミン、モノエタノールアミン等)、二級アミン(ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、エチルメチルアミン、ジフェニルアミン、ジエタノールアミン等)、三級アミン(トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、1,8ージアザビシクロ(5,4,0)ーウンデセンー7、トリエタノールアミン等)があげられる。また、第4級アンモニウム塩を構成する第4級アンモニウムとしてはテトラアルキルアンモニウム(テトラメチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、メチルトリエチルアンモニウム、ジメチルジエチルアンモニウム等)、ピリジウム(1ーメチルピリジウム、1-3ージエチルピリジウム等)が挙げられる。

[0018]

ミダゾール等のイミダゾール同族体、1-xチルー2-xキシメチルイミダゾール、1-xチルー2-xキシエチルイミダゾール等のオキシアルキル誘導体、1-xチルー4(5)ーニトロイミダゾール等のニトロ誘導体、1, $2-\tilde{y}$ メチルー5 (4) ーアミノイミダゾール等のアミノ誘導体等)、ベンゾイミダゾール化合物(1-x チルベンゾイミダゾール、1-x チルー2-x ベンジルベンゾイミダゾール、1-x チルー5 (6) ーニトロベンゾイミダゾール等)、2-x ミダゾリン環を有する化合物(1-x チルイミダゾリン、1, $2-\tilde{y}$ メチルイミダゾリン、1, $2-\tilde{y}$ メチルイミダゾリン、1, $2+\tilde{y}$ リンス 1, $2+\tilde{y}$ カーシスチルイミダゾリン、 $1+\tilde{y}$ カーシスチルー $1+\tilde{y}$ カーシスティン $1+\tilde{y}$ カーシス $1+\tilde{$

[0019]

本発明の電解液に用いる溶媒としては、プロトン性極性溶媒、非プロトン性溶媒、及びこれらの混合物を用いることができる。プロトン性極性溶媒としては、一価アルコール類(エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロプタノール、シクロペンタノール、シクロへキサノール、ベンジルアルコール等)、多価アルコール類およびオキシアルコール化合物類(エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メトキシプロピレングリコール、ジメトキシプロパノール等)などが挙げられる。また、非プロトン性の極性溶媒としては、アミド系(Nーメチルホルムアミド、N, Nージメチルホルムアミド、Nーエチルホルムアミド、N, Nージメチルホルムアミド、Nーバレアセトアミド、Nーエチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホリックアミド等)、ラクトン類(アーブチロラクトン、カーバレロラクトン、アーバレロラクトン等)、スルホラン系(スルホラン、3ーメチルスルホラン、2, 4ージメチルスルホラン等)、環状アミド系(Nーメチルー2ーピロリドン等)、カーボネイト類(エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネ

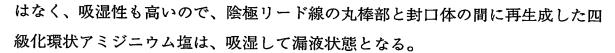
イト、イソブチレンカーボネイト等)、ニトリル系(アセトニトリル等)、スルホキシド系(ジメチルスルホキシド等)、2-イミダゾリジノン系〔1,3-ジアルキルー2-イミダゾリジノン(1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、1,3-ジエチルー2-イミダゾリジノン、1,3-ジ(n-プロピル)ー2-イミダゾリジノン等)、1,3,4-トリアルキルー2-イミダゾリジノン(1,3,4-トリメチルー2-イミダゾリジノン等)〕などが代表として、挙げられる。なかでも、 $\gamma-$ ブチロラクトンを用いるとインピーダンス特性が向上するので好ましく、スルホラン、3-メチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホランを用いると高温特性が向上するので好ましく、エチレングリコールを用いると耐電圧特性が向上するので好ましい。

[0020]

ここで、γーブチロラクトンを溶媒として用い、四級化環状アミジニウム塩を溶質とした電解液においては、寿命試験中に封口体12とリード線の丸棒部6の間から電解液が漏れるという問題を有していたが、本発明の電解コンデンサにおいては、この漏液は発生しない。すなわち、通常は電解コンデンサの陰極リード線5の自然浸漬電位の方が陰極電極箔3の自然浸漬電位よりも貴な電位を示すので、直流負荷状態においては、陰極リード線に陰極電極箔よりも多くのカソード電流が流れることになる。また、無負荷で放置した場合は、陰極リード線と陰極電極箔とで局部電池が構成されて、陰極リード線にカソード電流が流れることになる。このように、負荷、無負荷、双方の場合において、陰極リード線にカソード電流が流れることになり、その結果、陰極リード線の丸棒部6と接続部7の電解液界面部分で水酸イオンが生成する。

[0021]

そして、このようにして生成した水酸イオンは、四級化環状アミジニウムと反応し、四級化環状アミジニウムが開環して、二級アミンとなる。一方、水酸イオンが発生すると、溶媒である γ 一ブチロラクトンもこの水酸イオンと反応して、 γ 一ヒドロキシ酪酸を生成し、p Hが低下する。このようにp Hが低下すると、四級化環状アミジニウムが開環して生成された、二級アミンが閉環して、再び四級化環状アミジニウム塩が生成され、この四級化環状アミジニウム塩には揮発性



[0022]

しかしながら、本発明では、陰極電極箔として少なくとも前記電解液中における電極電位が前記陰極タブよりも貴な電位を示す箔を用い、溶質として四級化環状アミジニウム化合物の四弗化アルミニウム塩を用いている。そのため、陰極電極箔にカソード電流が流れることになり、殆どの水酸イオンの発生は陰極電極箔で発生する。さらに、陰極タブに高純度のアルミニウムを用いると、陰極電極箔と陰極タブの電位差がさらに大きくなって陰極タブでの水酸イオンの発生は軽減する。さらに、四級化環状アミジニウム化合物の四弗化アルミニウム塩は水酸イオンとの反応性が低いものと思われるが、これらの相乗作用によって漏液状態は防止される。無負荷状態での漏液も同様に防止することができる。

[0023]

以上の本発明の電解コンデンサは、低インピーダンス特性および100V級の 高耐電圧特性を有し、漏液特性も良好である。また、高温寿命特性も良好である。

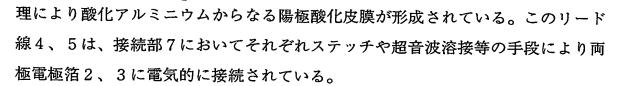
[0024]

【実施例】

次にこの発明について実施例を示して説明する。電解コンデンサの構造は従来 と同じ構造をとっているので、図1、図2を参照して説明する。コンデンサ素子 1は陽極電極箔2と陰極電極箔3をセパレータ11を介して巻回して形成する。 また図2に示すように陽極電極箔2、陰極電極箔3には陽極引出し用のリード線 4、陰極引出し用のリード線5がそれぞれ接続されている。

[0025]

これらのリード線4、5は、電極箔に当接する接続部7とこの接続部7と一体に形成した丸棒部6からなる電極タブ9、および丸棒部6の先端に固着した外部接続部8からなる。また、接続部7および丸棒部6は99%のアルミニウム、外部接続部8は銅メッキ鉄鋼線(以下CP線という)からなる。このリード線4、5の、少なくとも丸棒部6の表面には、リン酸アンモニウム水溶液による化成処



[0026]

陽極電極箔2は、純度99.9%のアルミニウム箔を酸性溶液中で化学的ある いは電気化学的にエッチングして拡面処理した後、アジピン酸アンモニウムの水 溶液中で化成処理を行い、その表面に陽極酸化皮膜層を形成したものを用いる。

[0027]

そして、電解液を含浸したコンデンサ素子1を、有底筒状のアルミニウムより なる外装ケース10に収納し、外装ケース10の開口部に封口体12を装着する とともに、外装ケース10の端部に絞り加工を施して外装ケース10を密封する 。封口体12は、例えばブチルゴム等の弾性ゴムからなり、リード線4、5をそ れぞれ導出する貫通孔を備えている。

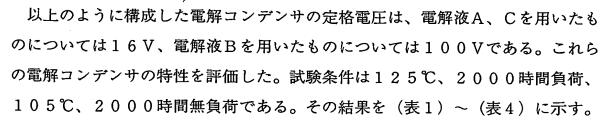
[0028]

陰極電極箔3は、陽極電極箔2と同様に純度99.9%のアルミニウム箔をエ ッチングしたものを用いる。そして、この陰極電極箔3の表面の全部に0. 1μ mの窒化チタン、又はチタンを蒸着法により被覆している。なお、この実施例に おいて窒化チタン等の皮膜層は、陰極電極箔3の全面に被覆しているが、必要に 応じて陰極電極箔3の一部、例えば陰極電極箔3の一面のみに金属窒化物を被覆 してもよい。

[0029]

また、電解液Αとしてγープチロラクトン (75部)を溶媒とし、溶質として 1-エチルー2, 3-ジメチルイミダゾリニウム四弗化アルミニウム塩(25部)を溶解したもの、電解液Βとしてγーブチロラクトン (80部)を溶媒とし、 溶質として1-エチルー2.3-ジメチルイミダゾリニウム四弗化アルミニウム (20部)を溶解したものを用いた。なお、比較例として電解液C、γーブチロ ラクトン(75部)を溶媒とし、溶質として1-エチルー2,3-ジメチルイミ ダゾリニウムフタル酸塩を溶解したものを用いた。

[0030]



[0031]

【表1】

	電解液	陰極電極 箔	初期特性		125 ℃-2000 時間負荷		漏液
			Cap (μF)	tanδ	ΔCap (%)	tanδ	
実施例1	A	TiN 蒸着	401	0. 028	-12.1	0. 043	0/25
実施例2	A	Ti 蒸着	402	0. 028	-11.9	0. 044	0/25
比較例	С	_	405	0. 046	-10.0	0. 142	7/25

[0032]

【表2】

	電解液	陰極電極	初期特性		105 ℃-2000 時間無負荷		漏液
			Cap (μF)	tanδ	ΔCap (%)	tanδ	
実施例1	A	TiN 蒸着	402	0. 028	- 5.4	0. 034	0/25
実施例2	A	Ti 蒸着	402	0. 029	- 5. 2	0. 035	0/25
比較例	С	_	406	0.046	- 4.2	0. 052	6/25

[0033]

【表3】

	電車でが	解液 陰極電極 箔	初期特性		125 ℃-2000 時間負荷		漏液
	电/开仪		Cap (μF)	tanδ	ΔCap (%)	tanδ	
実施例3	В	TiN 蒸着	22. 9	0. 011	-6.5	0. 026	0/25
実施例4	В	Ti 蒸着	22.8	0.012	-6.3	0. 028	0/25

[0034]

【表4】

	電解液	液 陰極電極 箔	初期特性		105 ℃-2000 時間無負荷		漏液
			Cap (μF)	tanδ	ΔCap (%)	tanδ	
実施例3	В	TiN 蒸着	22.9	0.011	-0.9	0. 014	0/25
実施例4	В	Ti 蒸着	22. 7	0. 013	-0.8	0. 015	0/25

[0035]

[0036]

【発明の効果】

この発明によれば、四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用いるとともに、陰極電極箔として少なくとも前記電解液中における電極電位が前記陰極タブよりも貴な電位を示す箔を用いているので、低インピーダンス特性、高耐電圧特性を有し、漏液特性、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

電解コンデンサの構造を示す内部断面図である。

【図2】

コンデンサ素子の構造を示す分解斜視図である。

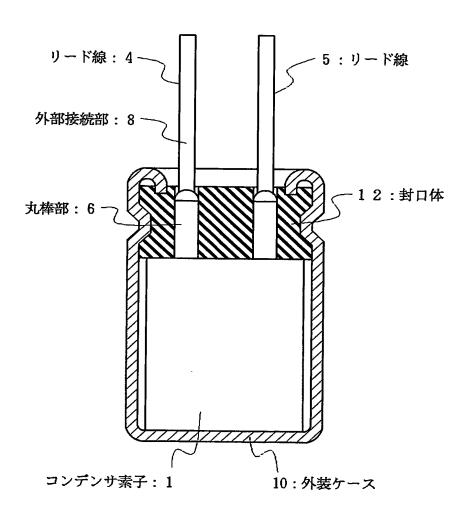
【符号の説明】

- 1 コンデンサ素子
- 2 陽極電極箔
- 3 陰極電極箔
- 4 陽極引出し用のリード線
- 5 陰極引出し用のリード線
- 6 丸棒部
- 7 接続部
- 8 外部接続部
- 9 電極タブ
- 10 外装ケース
- 11 セパレータ
- 12 封口体

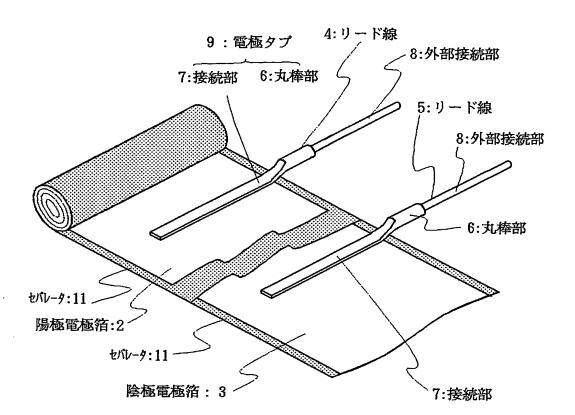


【書類名】 図面

【図1】



【図2】







【要約】

【課題】 低インピーダンス特性を有し、さらに100V級の高耐電圧特性を有し、漏液特性、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供する。

【解決手段】 四弗化アルミニウム塩を含む電解液を用いるとともに、陰極電極 箔として少なくとも前記電解液中における電極電位が前記陰極タブよりも貴な電 位を示す箔を用いているので、低インピーダンス特性、高耐電圧特性を有し、漏 液特性、高温寿命特性も良好な電解コンデンサを提供することができる。

【選択図】 図1



認定・付加情報

特許出願の番号

特願2002-326007

受付番号

5 0 2 0 1 6 9 4 0 5 1

書類名

特許願

担当官

第八担当上席

0097

作成日

平成14年12月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年11月 8日

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000228578

【住所又は居所】

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

【氏名又は名称】

日本ケミコン株式会社

【特許出願人】

【識別番号】

000005968

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

【氏名又は名称】

三菱化学株式会社





特願2002-326007

出願人履歴情報

識別番号

[000228578]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月 3日 新規登録

住 所 氏 名

東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1

日本ケミコン株式会社





特願2002-326007

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005968]

1. 変更年月日

1994年10月20日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

氏 名

三菱化学株式会社

2. 変更年月日

2003年10月10日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区芝五丁目33番8号

氏 名

三菱化学株式会社